

**COATING AND FILM FORMED USING THE SAME AND THEIR PRODUCTION**

**Publication number:** JP2001011344

**Publication date:** 2001-01-16

**Inventor:** NIHEI FUMIYUKI

**Applicant:** NIPPON ELECTRIC CO

**Classification:**

- **International:** *B05D7/24; C09D4/02; C09D7/12; C01B31/02;  
B05D7/24; C09D4/02; C09D7/12; C01B31/00; (IPC1-7):  
C01B31/02; C09D7/12; B05D7/24; C09D4/02*

- **european:**

**Application number:** JP19990221571 19990630

**Priority number(s):** JP19990221571 19990630

**Report a data error here**

**Abstract of JP2001011344**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a coating which can uniformly form a mono-layered nanotube-containing substance layer on a large area surface or a non-flat surface and whose cost can be lowered, by dispersing mono-layered nanotube in a solution containing an organic polymer material.

**SOLUTION:** This coating is obtained by dispersing (B) mono-layered nanotube (preferably mono-layered carbon nanotube) in (A) a solution containing an organic polymer material (preferably polymethyl methacrylate). The solution contains the component A in an amount of 1 to 50 v/v% based on the solvent and the component B in an amount of 0.1 to 10 w/w%. The coating is preferably provided with a process for dispersing the component B in a solution containing the component A with ultrasonic waves, for example, under an ultrasonic wave treatment condition in an output power of 200 W for about 2 hr.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

0SP-17766

(OA: 06.5.29 31例)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-11344

(P2001-11344A)

(13)公開日 平成13年1月16日 (2001.1.16)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

C 0 9 D 7/12

F I

テマコート<sup>\*</sup>(参考)

B 0 5 D 7/24

3 0 3

C 0 9 D 7/12

Z 4 D 0 7 5

C 0 9 D 4/02

B 0 5 D 7/24

3 0 3 G 4 G 0 4 6

// C 0 1 B 31/02

1 0 1

C 0 9 D 4/02

4 J 0 3 8

C 0 1 B 31/02

1 0 1 F

審査請求 有 請求項の数7 書面 (全4頁)

(21)出願番号

特願平11-221571

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(22)出願日

平成11年6月30日(1999.6.30)

(72)発明者 二瓶 史行

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

(74)代理人 100108578

弁理士 高橋 誠男 (外3名)

Fターム(参考) 4D075 AA01 BB12X CA22 CA47

DA06 DC19 EC01 EC22 EC54

4C046 CA00 CA04 CB03 CB08 CC05

4J038 CG141 EA011 HA026 PA06

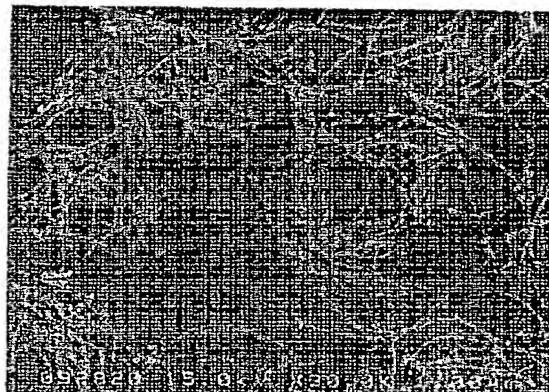
(54)【発明の名称】 塗料とそれを用いて形成された膜及びそれらの製造方法

(57)【要約】

図面代用等表

【課題】 大面積の表面や、非平坦な表面に、単層ナノチューブを含む物質層を均一に形成することができ、しかも低コスト化が可能な塗料とそれを用いて形成された膜及びそれらの製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明の塗料は、有機高分子材料を含む溶液中に単層ナノチューブを分散させてなることを特徴とする。



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機高分子材料を含む溶液中に単層ナノチューブを分散させてなることを特徴とする塗料。

【請求項2】 前記単層ナノチューブは単層カーボンナノチューブであることを特徴とする請求項1記載の塗料。

【請求項3】 前記溶液は、溶媒に対して前記有機高分子材料を1～50v/v%含有し、該溶液に対して前記単層ナノチューブを0.1～10w/w%含有することを特徴とする請求項1または2記載の塗料。

【請求項4】 前記有機高分子材料はポリメチルメタクリレートであることを特徴とする請求項1、2または3記載の塗料。

【請求項5】 基体上に請求項1、2、3または4記載の塗料を用いて形成された膜であって、当該膜の主面に前記単層ナノチューブの端部が露出していることを特徴とする膜。

【請求項6】 有機高分子材料を含む溶液中に、超音波を用いて単層ナノチューブを分散させる工程を備えたことを特徴とする塗料の製造方法。

【請求項7】 基体上に請求項1、2、3または4記載の塗料を用いて膜を形成する膜の製造方法であって、前記塗料をスプレー法により前記基体上に塗布する工程を備えたことを特徴とする膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、基体上に単層ナノチューブを含有する物質層を形成する際に用いて好適な塗料とそれを用いて形成された膜及びそれらの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ナノメートル級の微細構造を有する単層カーボンナノチューブが飯島等により発見されて以来、この単層カーボンナノチューブの物性が解明されつつあるとともに、その応用に向けての研究開発も盛んに行われている。この単層カーボンナノチューブは、平面状のグラファイト六角網を丸めて筒状としたものであり、チューブ径及びカイラル角度により電子構造が大きく変わるために、電気伝導度が金属～半導体間の値を有し、一次元電気伝導に近い性質を示すといわれている。

【0003】 近年、基体上にカーボンナノチューブを含む物質層を形成する技術が提案されている（例え、Science, vol. 282, p. 1105, (1998)、Nature, vol. 283, p. 512, (1999) 等を参照されたい）。この技術は、化学気相堆積法（CVD（Chemical Vapor Deposition）法）により、基板上にカーボンナノチューブを堆積することにより、基板の表面にカーボンナノチューブを含む物質層を形成している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、CVD法を用いた技術では、大面積の表面や、非平坦な表面に、カーボンナノチューブを含む物質層を均一に形成することが困難であるという問題点があった。また、この技術では、プロセス温度や条件、装置などに対する制限が厳しく、得られたカーボンナノチューブを含む物質層は高価なものとなってしまうため、カーボンナノチューブを含む物質層を低コストで形成することができる技術の開発が望まれていた。

【0005】 本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであって、大面積の表面や、非平坦な表面に、単層ナノチューブを含む物質層を均一に形成することができ、しかも低コスト化が可能な塗料とそれを用いて形成された膜及びそれらの製造方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために、本発明は次の様な塗料とそれを用いて形成された膜及びそれらの製造方法を提供した。すなわち、請求項1記載の塗料は、有機高分子材料を含む溶液中に単層ナノチューブを分散させてなることを特徴としている。

【0007】 請求項2記載の塗料は、請求項1記載の塗料において、前記単層ナノチューブは単層カーボンナノチューブであることを特徴としている。

【0008】 請求項3記載の塗料は、請求項1または2記載の塗料において、前記溶液は、溶媒に対して前記有機高分子材料を1～50v/v%含有し、該溶液に対して前記単層ナノチューブを0.1～10w/w%含有することを特徴としている。

【0009】 請求項4記載の塗料は、請求項1、2または3記載の塗料において、前記有機高分子材料はポリメチルメタクリレートであることを特徴としている。

【0010】 請求項5記載の膜は、基体上に請求項1、2、3または4記載の塗料を用いて形成された膜であって、当該膜の主面に前記単層ナノチューブの端部が露出していることを特徴としている。

【0011】 請求項6記載の塗料の製造方法は、有機高分子材料を含む溶液中に、超音波を用いて単層ナノチューブを分散させる工程を備えたことを特徴としている。

【0012】 請求項7記載の膜の製造方法は、基体上に請求項1、2、3または4記載の塗料を用いて膜を形成する膜の製造方法であって、前記塗料をスプレー法により前記基体上に塗布する工程を備えたことを特徴としている。

## 【0013】

【発明の実施の形態】 本発明の塗料とそれを用いて形成された膜及びそれらの製造方法の一実施形態について説明する。この塗料は、有機高分子材料を含む溶液中に、単層ナノチューブを均一に分散させたものである。

【0014】 単層ナノチューブとしては、以下の方法で

合成された単層カーボンナノチューブが好適に用いられる。この単層カーボンナノチューブを合成するには、まず、ターゲットとしてニッケル (Ni) およびコバルト (Co) を 0.3 at m i c % づつ含有する炭素棒を用意し、このターゲットを電気炉内で、例えば 1200°C の高温で加熱し、アルゴン (Ar) などの不活性ガスを流しながら、このターゲットにパルスレーザーを照射する。これにより、単層カーボンナノチューブを得ることができる。

【0015】この単層カーボンナノチューブは、上記の合成法の他、アーク放電法や CVD 法など、他の合成法により合成したもの用いてもよい。前記溶液としては、モノクロロベンゼン等の溶媒に対して、ポリメチルメタクリレート (PMMA) 等の有機高分子材料を 1~50 v v % 含有したものを用い、単層カーボンナノチューブを該溶液に対して 0.1~10 w w % 添加させている。

【0016】この塗料をスプレー法を用いて基板上に塗布することにより、凝集の無い均一な膜を得ることができる。このスプレー法を用いることにより、塗料は微粒子の状態で基板上に付着し、凝集を最小限に抑制することが可能になる。図 1 は、本実施形態の塗料を用いて基板上に形成した膜を示す走査型電子顕微鏡像 (SEM 像) であり、同図中、白色の線状の部分が単層カーボンナノチューブであり、黒色部分がポリメチルメタクリレート (PMMA) である。この図 1 によれば、ポリメチルメタクリレート (PMMA) 中に単層カーボンナノチューブが分散していることが明かである。

【0017】次に、本実施形態の塗料の製造方法について説明する。まず、ナノチューブを合成し、得られたナノチューブをポリメチルメタクリレート溶液に加え攪拌する。ここでは、上述した合成法により合成した単層カーボンナノチューブを用い、得られた単層カーボンナノチューブをポリメチルメタクリレート溶液に加え攪拌した。

【0018】具体的には、ポリメチルメタクリレート液 10 ml に対し、単層カーボンナノチューブを 60 mg 加えた。ポリメチルメタクリレート溶液の溶媒としては、例えはモノクロロベンゼン等が好適である。このモノクロロベンゼンは、ナノチューブ生成時に発生する炭素不純物を溶解する性質を有するので、塗料の溶媒として有効に作用する。

【0019】ここでは、ポリメチルメタクリレートの濃度を 1 % とした。なお、粘性の増加、あるいは成膜後のナノチューブの密度の低下などを考慮して、ポリメチルメタクリレートの比率を 50 % を限度として増加させてても良い。この攪拌工程においては、ナノチューブを溶液中に均一に分散させるためには超音波処理を施すことが有効である。この超音波処理を用いることによって、絡まっていたナノチューブが解れ、またナノチューブ生成

時に発生する炭素不純物が溶媒中に溶解し分離する。

【0020】超音波処理の条件に特に制限は無いが、ナノチューブを溶液中に均一に分散させるだけの十分な超音波の強度と処理時間があればよい。超音波処理の条件の一例として、出力電圧 200 W で 2 時間の処理時間を挙げることができる。

【0021】本実施形態の塗料によれば、基板等の基体との密着性に優れたものとなり、大面積の表面や、非平坦な表面に対しても、単層ナノチューブを含む物質層を均一に形成することができ、しかも低コスト化を図ることができ。本実施形態の膜によれば、基板等の基体上に、均一化された単層ナノチューブを含む物質層を形成することができる。

【0022】本実施形態の塗料の製造方法によれば、有機高分子材料を含む溶液中に、単層ナノチューブを均一に分散させることができ、高均一性の塗料を製造することができる。本実施形態の膜の製造方法によれば、スプレー法を用いて塗料を基板上に塗布するので、塗料が微粒子の状態で基板上に付着することにより凝集を最小限に抑制することができ、凝集の無い均一な膜を得ることができる。

【0023】以上、本発明の塗料とそれを用いて形成された膜及びそれらの製造方法の一実施形態について図面に基づき説明してきたが、具体的な構成は本実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で設計の変更等が可能である。例えば、上記実施形態では、溶媒としてモノクロロベンゼンを、有機高分子材料としてポリメチルメタクリレート (PMMA) を用いたが、溶媒及び有機高分子材料は単層ナノチューブを均一に分散させるもので、かつ基板等の基体に対して密着性に優れたものであればよく、上記材料に限定されない。

#### 【0024】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明の塗料によれば、有機高分子材料を含む溶液中に単層ナノチューブを分散させてなることとしたので、凝集に対する立体障害を起こさせることにより、凝集を阻止することができ、基板等の基体に対して密着性を高めることができる。したがって、大面積の表面や、非平坦な表面に対しても、単層ナノチューブを含む物質層を均一に形成することができ、しかも低コスト化を図ることができる。

【0025】本発明の膜によれば、当該膜の正面に前記単層ナノチューブの端部が露出しているので、基板等の基体上に、均一化された単層ナノチューブを含む物質層を形成することができる。

【0026】本発明の塗料の製造方法によれば、有機高分子材料を含む溶液中に、超音波を用いて単層ナノチューブを分散させる工程を備えたので、有機高分子材料を含む溶液中に、単層ナノチューブを均一に分散させることができ、高均一性の塗料を製造することができる。

【0027】本発明の膜の製造方法によれば、前記塗料をスプレー法により前記基体上に塗布する工程を備えたので、塗料が微粒子の状態で基板上に付着することにより凝集を最小限に抑制することができ、凝集の無い均一

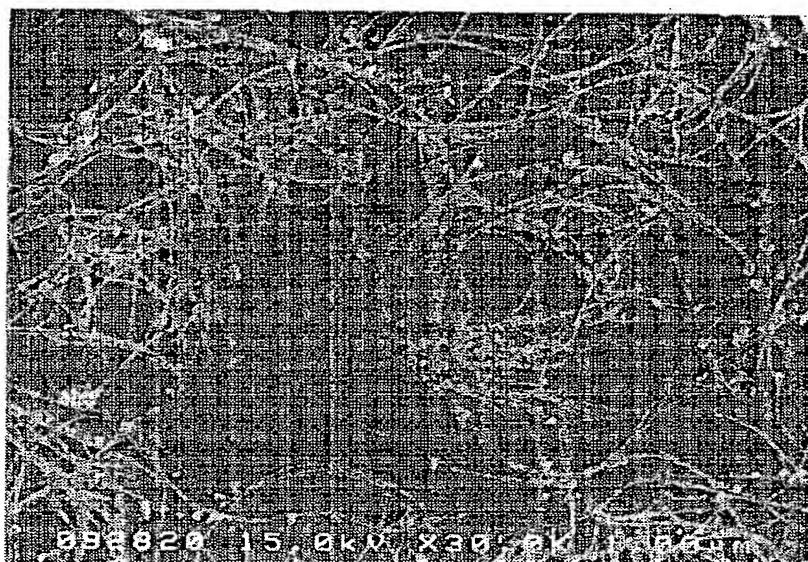
な膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態の塗料を用いて基板上に形成した膜を示す走査型電子顕微鏡像である。

【図1】

図面代用写真



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**